

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 848 085 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
17.06.1998 Patentblatt 1998/25

(51) Int. Cl.⁶: **C25B 11/02**

(21) Anmeldenummer: 97115978.5

(22) Anmeldetag: 13.09.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE

(30) Priorität: 15.11.1996 DE 19647190

(71) Anmelder:
Heraeus Elektrochemie GmbH
D-63450 Hanau (DE)

(72) Erfinder:
• Dehm, Gerhard
63579 Freigericht (DE)
• Dietze, Gerhard
63549 Ronneburg (DE)

(74) Vertreter: Kühn, Hans-Christian
Heraeus Holding GmbH,
Stabsstelle Schutzrechte,
Heraeusstrasse 12-14
63450 Hanau (DE)

(54) Elektrodenstruktur für eine mono-polare Elektrolyse-Zelle zur Chlor-Alkali-Elektrolyse

(57) Eine Elektrodenstruktur für monopolare Elektrolysezellen, insbesondere zur Chlor-Alkali-Elektrolyse, nach dem Diaphragma-Zellverfahren weist eine sich im wesentlichen in vertikaler Richtung erstreckende kastenförmige Elektrode (5a),(5b) aus gegeneinander verschiebbar angeordneten U-förmigen Teilelektroden auf, wobei innerhalb der Elektrodenstruktur ein sich in vertikaler Richtung erstreckender stabförmiger Stromzuleiter (8) vorgesehen ist, der über sich in vertikaler Richtung erstreckende federnd ausgebildete Stromzuführungen (7) mit zu den aktiven Elektrodenflächen verbunden ist, wobei die U-förmigen Teilelektroden jeweils durch paarweise gegeneinander verschiebbare angeordnete Spreizelemente (10),(11) mit je wenigstens einer keilförmig zueinander gerichteten Oberfläche (12),(13) nach außen in Richtung Gegenelektrode gepreßt werden.

Die Elektrode wird vorzugsweise als Anode eingesetzt, wobei durch Einsatz der keilförmigen Spreizelemente ein stabiler und sehr geringer Elektrodenabstand zur den durch ein Diaphragma abgetrennten Kathoden erzielt werden kann, um eine hohe Energieausbeute bei der Elektrolyse zu ermöglichen.

EP 0 848 085 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Elektrodenstruktur für eine monopolare Elektrolyse-Zelle, insbesondere zur Chlor-Alkali-Elektrolyse nach dem Diaphragma-Zellenverfahren, mit sich im wesentlichen in vertikaler Richtung erstreckenden ersten Elektroden, wobei innerhalb der Elektrodenstruktur ein sich in vertikaler Richtung erstreckender stabförmiger Stromzuleiter vorgesehen ist, der über sich in vertikaler Richtung erstreckende federnd ausgebildete Stromzuführungen mit den aktiven Elektrodenflächen der Elektrodenstruktur elektrisch und mechanisch fest verbunden ist

Aus der DE 44 19 091 A 1 ist eine Elektrodenstruktur für eine monopolare Elektrolysezelle nach dem Diaphragma-Zellenverfahren bekannt; dabei erstrecken sich eine kathodische und eine anodische Elektrodenstruktur in vertikaler Richtung, wobei die anodische von der kathodischen Elektrodenstruktur umgeben ist; aufgrund der im definierten Elektrodenpalt elektrolytisch erzeugten Gasblasen wird im Bereich der aktiven Elektrodenflächen eine aufwärts gerichtete Strömung des Elektrolytgasgemischs erzeugt, wobei der Elektrolyt anschließend entgast wird. Die anodische Elektrodenstruktur besteht aus einem im Inneren befindlichen Stromzuleiter, einer Stromzuführung sowie den an Federn angeschweißten aktiven Elektrodenflächen. Die stromführenden Federn sind aus einem Ventil-Metallblech gebildet, welches U-förmig bzw. V-förmig gebogen ist und mit seinem U-förmigen Falz- bzw. Biegebereich mit dem Stromzuleiter durch Verschweißung verbunden ist. Im Bereich ihrer U- bzw. V-förmig abstehenden Schenkel ist die Stromzuführung durch Verschweißung mit den beidseitig abgewinkelten, U-förmig ausgebildeten Elektrodenflächen elektrisch und mechanisch fest verbunden, wobei die Schweißnähte parallel zur Achse des von einem Ventilmantel umgebenen Stromzuleiters verlaufen. Zusätzliche sind u-förmige Strömungsleitbleche nach Expansion der Elektrodenstruktur parallel zur Achse des Stromzuleiters einschiebbar bzw. arretierbar.

Weiterhin ist aus der EP 0 611 836 A 1 eine Chlor-Alkali-Elektrolysezelle bekannt, die Paare von ineinander verschachtelten Anoden und Katoden aufweist, wobei die Katoden mit Öffnungen versehene Oberflächen aufweisen, und mit einem porösen korrosionsbeständigen Diaphragma beschichtet sind, während die Anoden vom Expansionstyp und mit internen Federn versehen sind. Vor der Montage werden die im Querschnitt U-förmig ausgebildeten anodischen Strukturen durch Federspanner zusammengehalten, um ein Einsetzen und Ausrichten der anodischen Strukturen zu ermöglichen. Die Anoden werden mittels Spreizelemente aufgrund ihrer elastischen Eigenschaften unter einem konstanten und gleichmäßig ausgeübten Druck über Distanzhalter gegen die Diaphragmaflächen gepreßt. Die Anoden bestehen aus Steckmetall, wobei zusätzlich hydrodynamische Maßnahmen zur Verbes-

serung der internen Zirkulation vorgesehen sind, dabei wird eine Herabsetzung der Zellenspannung durch Verringerung des Anoden-Kathoden-Abstandes und Verringerung von eingeschlossenen Gasblasen angestrebt.

In der Praxis expandieren die bekannten Anoden direkt nach dem Demontieren der für Montage erforderlichen Federspanner und vor dem Aufsetzen der Kathoden in der jeweiligen Zelle; dabei erweist es sich als problematisch, daß die Anoden ungleichmäßig im Zwischenraum Anode Kathode expandieren, da sich ein Kräftegleichgewicht zwischen der zur Expansion der Anodengitter eingesetzten Blattfeder als Stromzuführung und der als Gegenkraft wirkenden Festpunkte als Schweißpunkte auf dem Anodengitter ausgeführt sind, sich unterschiedliche Kräfteverhältnisse ergeben.

Weiterhin erweisen sich Ermüdungserscheinungen von aus Ventilmantel bestehenden Blattfedern als Stromzuführung und der durch Herstellung oder Alterung der Blattfedern oder thermischer Beanspruchung reduzierte Federkraft als problematisch, da hiermit zwangsläufig eine Verkleinerung des Federweges verbunden ist, den die Anode durch Expansion zurücklegen kann.

Weiterhin ist aus der EP 019 360 B1 eine expandierbare Elektrode (Anode) mit einer Vielzahl von platten- bzw. blattförmigen Einzel-Elektrodenelementen für elektrolytische Zellen des Diaphragma- bzw. Membrantyps bekannt, bei der der Elektrodenabstand (Anode zu Kathode) durch Verschiebung eines Abstandselements mit keilförmigen Abschnitten mit nachfolgender Expansion bzw. Zusammenziehen sich gegenüberliegender Elektrodenplatten eingestellt werden kann.

Als problematisch erweist sich die verhältnismäßig aufwendige Elektrodenstruktur.

Aufgabe der Erfindung ist es mittels einer einstellbaren, mechanischen Vorspannung innerhalb der durch elastische Elemente gespreizten Anode-Struktur die Abstände zwischen Anode und Katode dergestalt zu optimieren, daß weitgehend ein gleichmäßiger Abstand - in der Regel minimal zu erreichender Abstand zwecks Energieersparnis - zwischen Anode und Katode eingesetzt werden kann; dabei soll ein möglichst einfacher Aufbau erzielt werden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die äußere Elektrodenstruktur zwei gegeneinander verschiebbar angeordnete Teil-Elektroden aufweist, wobei die Teil-Elektroden jeweils durch paarweise gegeneinander verschiebbar angeordnete Spreizelemente mit je wenigstens einer keilförmigen, zueinander gerichteten Oberfläche nach außen in Richtung Gegenelektrode gepreßt werden.

Die eingesetzten Spreizelemente sind starr und selbsthemmend; somit wird vorteilhafterweise eine deutliche Verbesserung von Zellspannung und Energie-Ausbeute aufgrund eines gleichmäßig engen, stabilen Elektroden-Abstandes erzielt. Weiterhin erweist es sich als vorteilhaft, daß die bei Montage der Zelle einge-

setzte mechanische Vorspannung während des gesamten Betriebszyklus erhalten bleibt; dies bedeutet, daß auf praktische Weise die bei der Anodenherstellung naturgemäß eingebrachte Federkraft der auch als Stromzuführung dienenden Blattfeder durch die einstellbaren Spreizelemente ersetzt ist und die Blattfeder nach Einsetzen der Spreizelemente ausschließlich der Positionierung der Anodenelemente und der Stromübertragung dient.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung bestehen die Spreizelemente jeweils aus einer starren Schiene, deren Rückseite zur Auflage auf die Innenfläche der federnden Elektrodenstruktur vorgesehen ist und deren Vorderseite jeweils Keilelemente aufweist; als besonders vorteilhaft erweist sich hierbei die Möglichkeit der Nachrüstung bereits im Einsatz befindlicher Elektroden, sowie eine verhältnismäßig einfache Wartung entsprechend ausgestatteter Elektroden.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Ansprüchen 3 bis 10 angegeben.

Ein wesentlicher Vorteil ergibt sich dadurch, daß durch den äußerst einfachen Einbau der Spreizelemente auch eine Nachrüstung von Diaphragmaanoden nach dem Stand der Technik möglich ist; darüberhinaus ist durch die gegenseitige Verschiebung eines der paarweise zugeordneten Spreizelemente eine individuelle Abstandseinstellung möglich.

Im folgenden ist der Gegenstand der Erfindung anhand der Figuren 1 und 2a bis 2f näher erläutert.

Figur 1 zeigt die erfindungsgemäße Elektrode im expandierten Zustand in einer bruchstückhaft dargestellten Anordnung, wobei die Elektrode mit ihren aktiven Flächen im Querschnitt gezeigt ist; zwecks besserer Übersicht wurde auf die Darstellung des Zellentrogens und der entsprechenden Stromverteiler verzichtet.

Figur 2a zeigt in perspektivischer Darstellung in der teilweise bruchstückhaft gezeigten Elektrode (Anode) angeordnete Spreizelemente mit paarweise sich gegenüberliegenden keilförmigen Spreizelementen im Einbau;

Figur 2b zeigt ein einzelnes Spreizelement aus der Elektrode nach Figur 2a;

Die Figuren 2c, 2d, 2e und 2f zeigen Varianten keilförmiger Spreizelemente, die in ihrer Funktion mit denen der Figur 2b vergleichbar sind.

Gemäß Figur 1 sind die anodischen Elektrodenstrukturen 1 jeweils zwischen Kathodenräumen 2 eingesetzt, wobei zwischen Kathodenraum 2 und Anodenraum 3 jeweils ein Diaphragma 4 angeordnet ist, das beide Räume voneinander trennt. Die anodischen Elektrodenstruktur 1 besteht jeweils aus zwei kastenartig zusammenwirkenden U-förmigen Profilen

5 5a, 5b aus einem Steckmetall, die eine kastenförmige Außenstruktur der Anode bilden, wobei sie an ihrer Innenseite mittels U- bzw. V-förmiger Stromzuführungen 7 an einem vertikal angeordneten rohr- bzw. stabförmigen Stromzuleiter 8 befestigt sind und elektrisch mit diesem verbunden sind. Die Stromzuführungen 7 bestehen aus Ventilmaterial und sind an den Schweißpunkten 9 jeweils mit den Innenflächen der U-förmigen Profile 5a, 5b der anodischen Elektrodenstruktur elektrisch und mechanisch fest verbunden; im Bereich der Schweißpunkte 9 weisen die Enden der Stromzuführung 7 eine im Profil gesehene U-förmige Ausbildung zur Aufnahme von Spreizelementen 10, 11 auf.

In der Praxis werden mehrere Reihen solcher Anodenstrukturen eingesetzt, so daß beispielsweise entlang der Achse 1a zu Anodenstruktur 1 benachbart jeweils eine weitere Anodenstruktur angeordnet ist.

Nach Einsetzen der nach oben und unten offenen anodischen Elektrodenstrukturen 1 werden diese durch Spreizelemente 10, 11 mit keilförmig ausgebildeten Elementen 10, 11, die jeweils paarweise in den geöffneten U-förmig ausgebildeten Enden der Stromzuführungen 7 formschlüssig gehalten sind, nach außen gepreßt, so daß die U-förmigen Profile 5a, 5b der anodischen Struktur 1 jeweils gegen das benachbarte Diaphragma 4 in Richtung Kathodenraum 2 gepreßt werden. Dabei wird erkennbar, daß die nach dem Stand der Technik bisher allein von Stromzuführungen 7 ausgeübte Spreizfunktion zur Verringerung des zwecks Energieersparnis erwünschten geringen Abstandes zwischen Anode und Kathode von den Spreizelementen 10, 11 übernommen wird; diese sorgen aufgrund ihrer paarweisen Anordnung für eine gleichmäßige Anpressung der anodischen Elektrodenstruktur 1 an Diaphragma 4, wobei im Elektrodenpalt elektrisch isolierende und elektrolytbeständige Distanzelemente 6 eingesetzt sind. Eine exakte Zuordnung der gegeneinander gleitenden Keilflächen der sich paarweise gegenüberliegenden Keilelemente 12, 13, wird durch die u-förmig ausgebildete Führung im Befestigungsbereich der Schweißpunkte 9 sichergestellt; somit wird ein seitliches Auswandern oder Ausschwenken der Keilelemente 12, 13 verhindert.

Der prinzipielle Aufbau einer solchen Elektrodenstruktur ist aus der eingangs genannten DE 44 19 091 A 1 bekannt.

Anhand Figur 2a sind die sich gegenüberliegenden Spreizelemente 10, 11 erkennbar, wobei sich jeweils paarweise auf Schienen 14, 15 angeordnete Keilelemente 12, 13 gegenüberliegen, so daß bei gegenseitiger Verschiebung der Spreizelemente 10, 11 der Abstand der Schienen 14, 15 bzw. der Rückseiten der Spreizelemente verändert werden kann; d. h., daß beispielsweise bei Festhalten der Schiene 14 und Bewegen der Schiene 15 entlang der negativen Y-Achse eine Verschiebung von Spreizelement 10 entlang der X-Achse zu einer Abstandserweiterung der Rückseite bzw. Schiene 15 von Spreizelement 11 in positiver Rich-

tung der X-Achse gemäß Figur 2b führt. Da sich entlang der inneren Elektrodenfläche einer anodischen Elektrodenstruktur beispielsweise zwei solcher Keilelementpaare angeordnet sind, ist es möglich, eine verhältnismäßig gleichmäßige Abstandseinstellung zwischen der äußeren Fläche der Anode 1 und dem benachbarten Diaphragma 4 bzw. dem sich an das Diaphragma 4 anschließenden Kathodenraum 2 einzustellen. Sowohl die dem Inneren der U-förmigen Profile 5a, 5b der anodischen Elektrodenstruktur zugewandten Schienen 14, 15 der Spreizelemente 10, 11 als auch die auf den Schienen durch Schweißen verbundene Keilelemente 12, 13 bestehen aus Ventilmaterial, wobei sich als Werkstoff insbesondere Titan besonders bewährt hat.

Der jeweilige Keilwinkel liegt im Bereich von 70 bis 89° (Winkel zwischen der Horizontalen und der Keilfläche).

Dabei erweist es sich als besonders vorteilhaft daß durch einmalige Einstellung der Anodenspreizung mittels der Spreizelemente 10, 11 bei der Montage eine dauerhafte Einstellung des Elektrodenpalts durch Selbsthemmung zwischen Anoden- und Kathodenraum während des gesamten Betriebszyklus möglich ist. Durch Einstellung eines geringen Elektrodenpaltes läßt sich somit eine verhältnismäßig hohe Energieausbeute bei der Elektrolyse erzielen.

Um ein Absinken auf den Zellenboden zu vermeiden und um eine zusätzliche Arretierung in Y-Richtung zu erhalten, sind jeweils Endplättchen 16 im Bereich der Enden der Stromzuführung 7 eingesetzt.

In Figur 2c sind Spreizelemente 10, 11 aus massiven vertikal gegeneinander verschiebbaren Keilelementen 12, 13 dargestellt; die Figuren 2d bis 2f zeigen als Profileile ausgebildete Spreizelemente 10, 11, die jeweils gegeneinander verschiebbare Keilelemente 12, 13 aufweisen, wobei deren Funktionsweise anhand der Figur 2b beschrieben ist.

Patentansprüche

1. Elektrodenstruktur für eine monopolare Elektrolyse-Zelle, insbesondere zur Chlor-Alkali-Elektrolyse nach dem Diaphragma-Zellenverfahren, mit sich im wesentlichen in vertikaler Richtung erstreckenden ersten Elektroden, wobei innerhalb der Elektrodenstruktur ein sich in vertikaler Richtung erstreckender stabförmiger Stromzuleiter vorgesehen ist, der über sich in vertikaler Richtung erstreckende federnd ausgebildete Stromzuführungen mit den aktiven Elektrodenflächen der Elektrodenstruktur elektrisch und mechanisch fest verbunden ist, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere Elektrodenstruktur (1) zwei gegeneinander verschiebbar angeordneten Teil-Elektroden (5a, 5b) aufweist, wobei die Teil-Elektroden (5a, 5b) jeweils durch paarweise gegeneinander verschiebbar angeordnete Spreizelemente (10, 11) mit je wenigstens

einer keilförmigen, zueinander gerichteten Oberfläche nach außen in Richtung Gegenelektrode gepreßt werden.

2. Elektrodenstruktur nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Spreizelemente (10, 11) jeweils eine starre Schiene (14, 15) aufweisen, deren Rückseite zur Auflage auf die Innenfläche der federnden Elektrodenstruktur vorgesehen ist und deren Vorderseite jeweils Keilelemente (12, 13) aufweist.
3. Elektrodenstruktur nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Spreizelemente (10, 11) zwei gegeneinander verschiebbar angeordneten Schienen (14, 15) aufweisen, auf denen wenigstens zwei Keilelement-Paare (12, 13) jeweils einander gegenüberliegend so angeordnet sind, daß bei gegenseitiger Verschiebung der Abstand der Rückseiten der Spreizelemente (10, 11) individuell veränderbar ist.
4. Elektrodenstruktur nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Schienen (14, 15) der Spreizelemente (10, 11) auf ihrer Rückseite jeweils in einer Führungs-Nut im Feder-Endbereich der Stromzuführung gehalten werden.
5. Elektrodenstruktur nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Keilelemente (12, 13) auf die Schienen (14, 15) der Spreizelemente (10, 11) aufgeschweißt sind.
6. Elektrodenstruktur nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Spreizelemente und/oder Elektroden aus Ventilmaterial, insbesondere aus Titan bestehen.
7. Elektrodenstruktur nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Elektrode (5a, 5b) als Anode und die Gegen-Elektrode als Kathode eingesetzt wird.
8. Elektrodenstruktur nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Stromzuleiter (8) eine Oberfläche aus Ventilmaterial aufweist.
9. Elektrodenstruktur nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens die ersten Elektroden (5a, 5b) seitliche Öffnungen aufweisen (Lochblech; Streckmetall).
10. Elektrodenstruktur nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die ersten Elektroden zwei gegeneinander verschiebbare U-förmige Teilelektroden (5a, 5b) aufweisen, dessen Außenflächen eine als kastenförmiges Gehäuse ausgebildete Mantelfläche bilden.

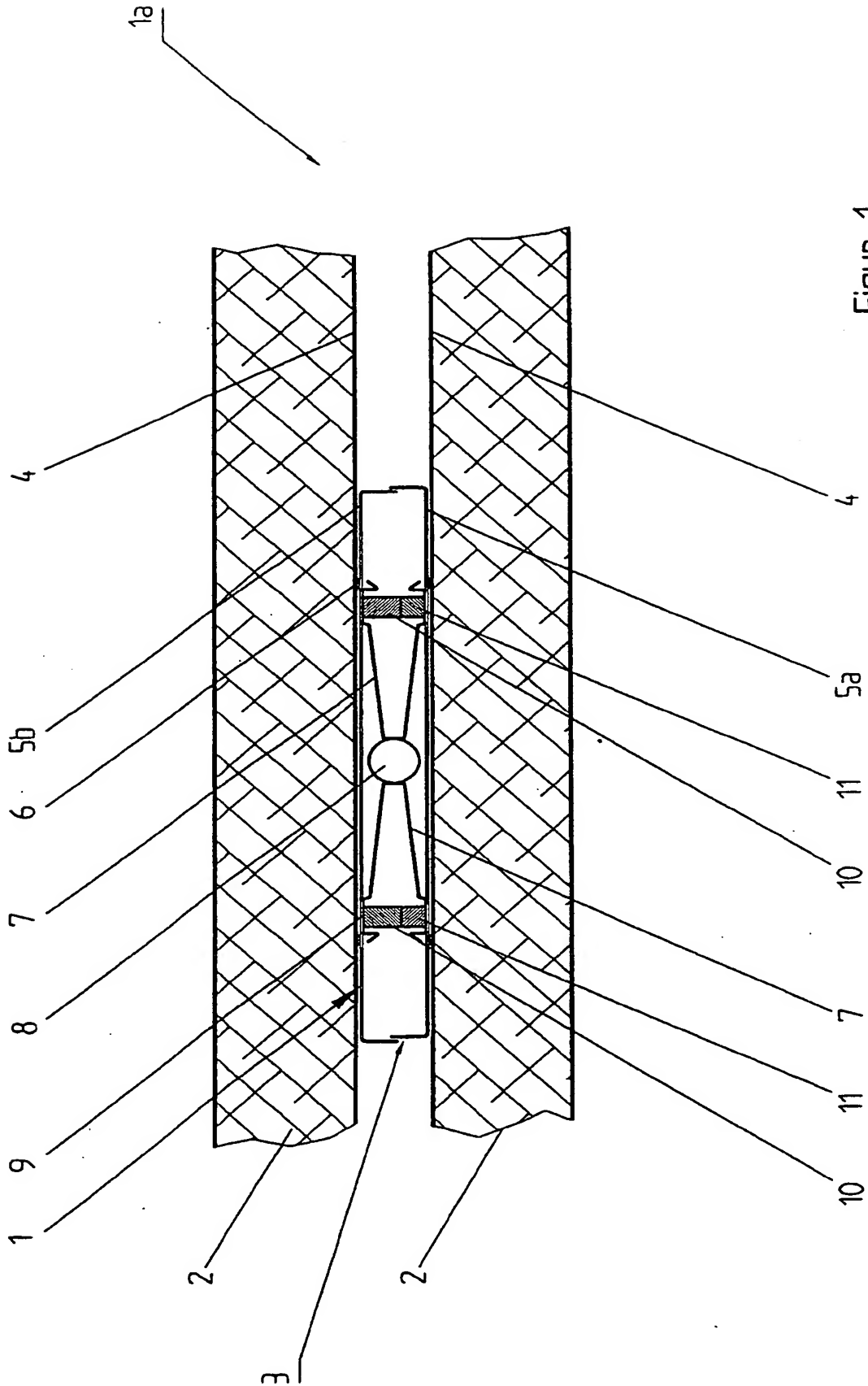
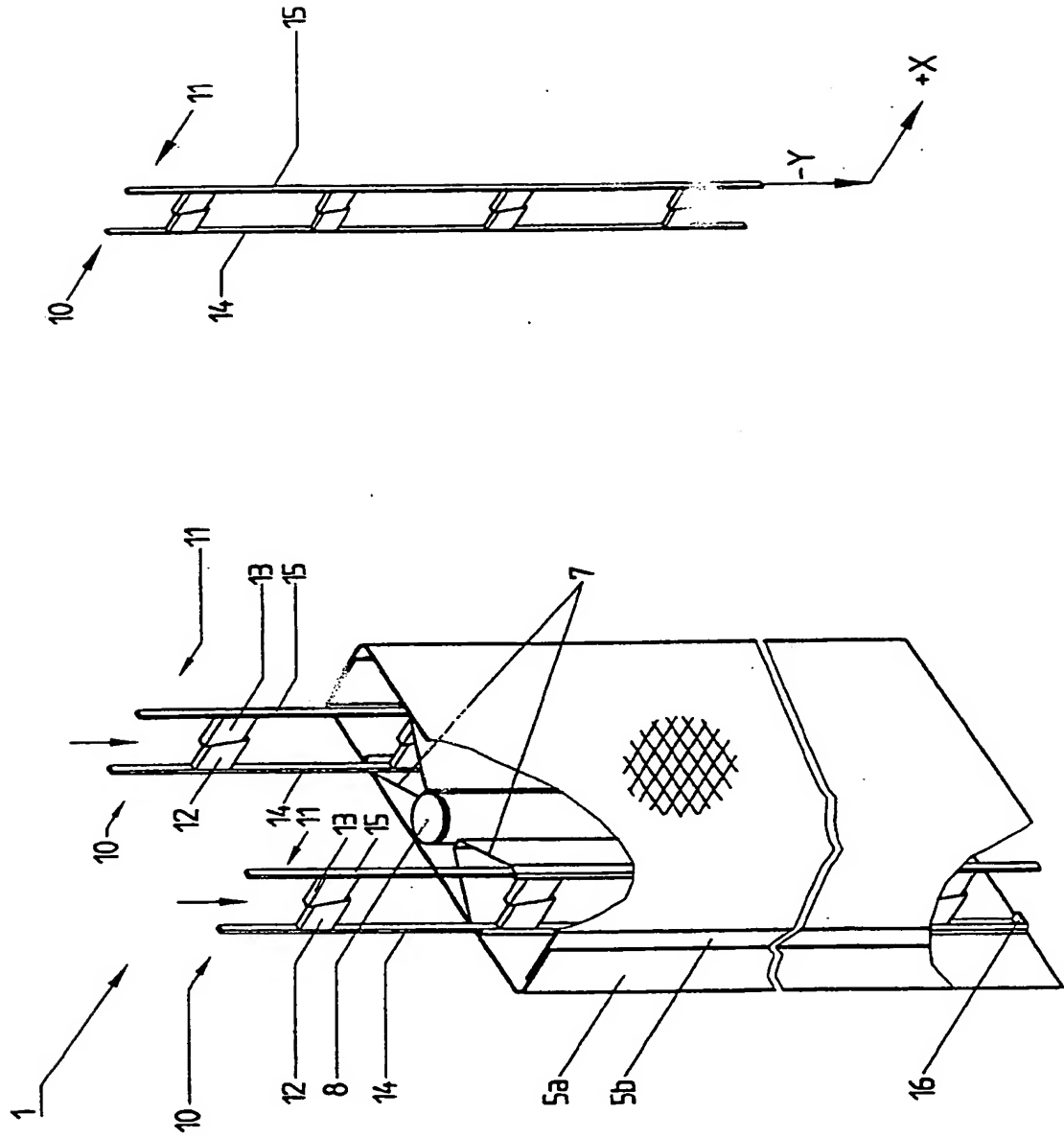


Figure 1



Figur 2b

Figur 2a

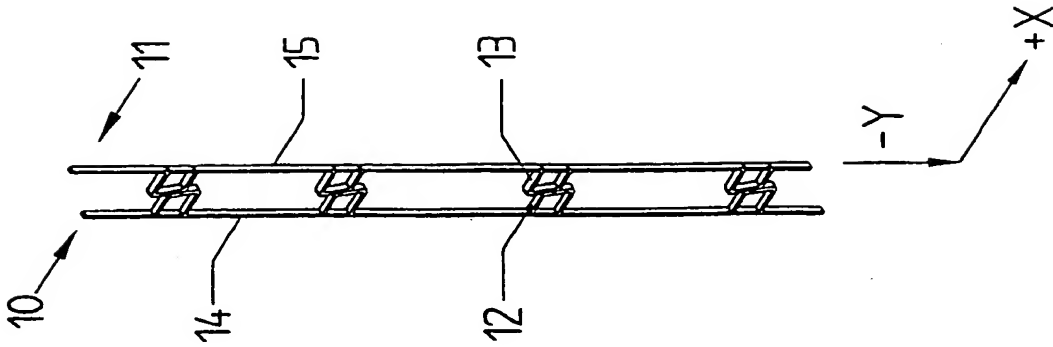


Fig. 2f

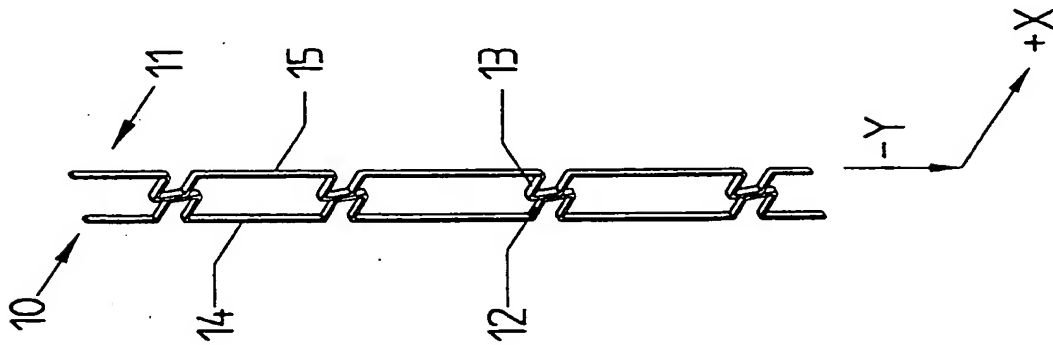


Fig. 2e

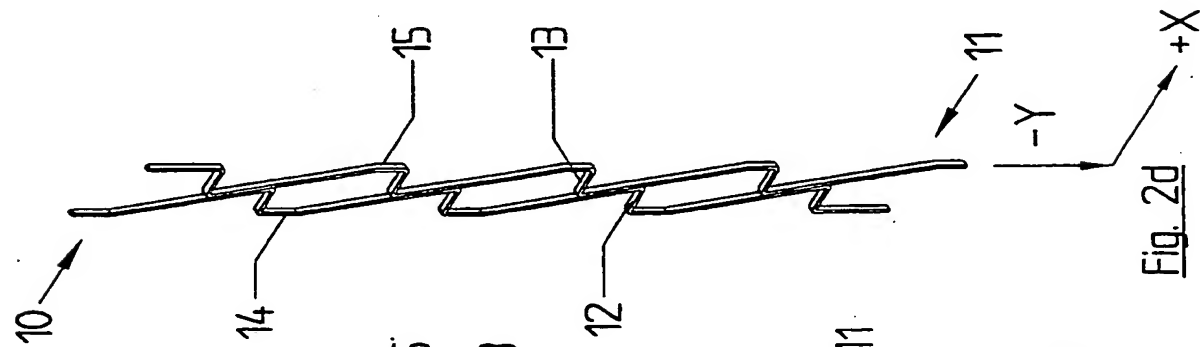


Fig. 2d

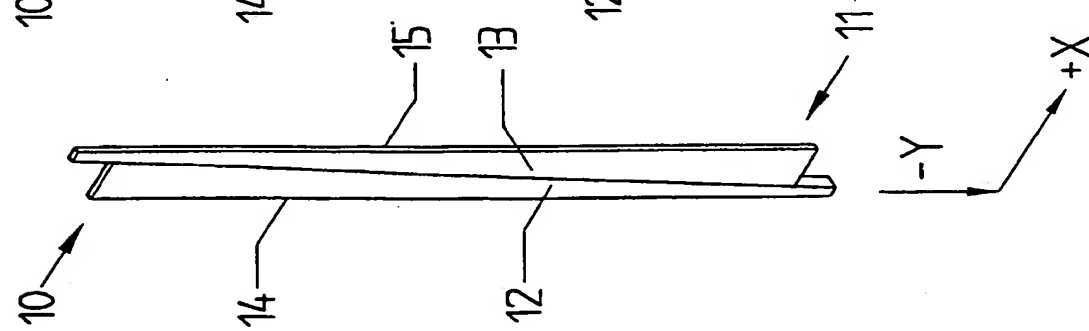


Fig. 2c



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 11 5978

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y	GB 2 001 102 A (ORONZIO DE NORA IMPIANTI ELETTRICIMICI S.P.A.) * Seite 4, Zeile 71 - Seite 5, Zeile 14 * * Abbildungen 6-9 *	1	C25B11/02
Y	US 4 427 327 A (A. HERB) * Spalte 5 - Spalte 6; Anspruch 1 * * Abbildungen 4,5 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C25B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 5. Februar 1998	
		Prüfer Groseiller, P	
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschrittliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)